



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106960948 B

(45)授权公告日 2020.07.10

(21)申请号 201610600245.7

H01M 8/22(2006.01)

(22)申请日 2016.07.27

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

CN 105200450 A, 2015.12.30,

申请公布号 CN 106960948 A

CN 105200450 A, 2015.12.30,

(43)申请公布日 2017.07.18

CN 105098151 A, 2015.11.25,

(73)专利权人 北京大学

Ping Li 等. Selective

地址 100871 北京市海淀区颐和园路5号

hydrodesulfurization of gasoline on Co/MoS₂±x catalyst: Effect of sulfur defects in MoS₂±x. 《Applied Catalysis A: General》. 2016, 第66-76页.

(72)发明人 翟茂林 曹朋飞 彭静 李久强

杨阳. 层状MoS₂/Graphene薄膜的制备及其电催化制氢性能. 《北京航空航天大学学报》. 2015, 第2158-2165页.

(74)专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事务所(普通合伙) 11413

杨阳. 层状MoS₂/Graphene薄膜的制备及其电催化制氢性能. 《北京航空航天大学学报》. 2015, 第2158-2165页.

代理人 刘继富 王春伟

审查员 焦永涵

(51) Int. Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/58(2010.01)

H01M 4/583(2010.01)

H01M 4/86(2006.01)

H01M 8/0606(2016.01)

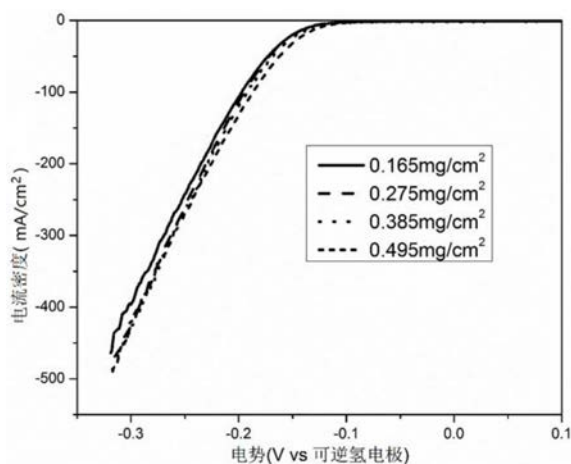
权利要求书2页 说明书10页 附图5页

(54)发明名称

一种MoS_x/碳黑纳米复合材料、其制备方法及其应用

(57)摘要

本发明实施例公开了一种MoS_x/碳黑纳米复合材料、其制备方法及其应用,其中,所述MoS_x/碳黑纳米复合材料中, $2 \leq x \leq 2.3$, 且基于所述纳米复合材料的总质量,所述MoS_x的质量百分数为5-50%。本发明制备的MoS_x/碳黑纳米复合材料与商用的20%Pt/C催化剂相比,性能相当甚至提高了约20%。另外制备的MoS_x/碳黑纳米复合材料还具有良好的催化稳定性,在进行5000次催化循环之后,其催化性能没有明显下降。



1. 一种 MoS_x /碳黑纳米复合材料,其中, $2.01 \leq x \leq 2.20$;且基于所述纳米复合材料的总质量,所述 MoS_x 的质量百分数为5-50%, MoS_x 中同时含有1T型结构和2H型结构。

2. 如权利要求1所述的纳米复合材料,其中,在该纳米复合材料中, MoS_x 以层状结构分散于碳黑中,且层状结构所形成的聚集体中包含的 MoS_x 的层数在10层以下。

3. 如权利要求2所述的纳米复合材料,其中, MoS_x 以层状结构分散于碳黑中,且层状结构所形成的聚集体中包含的 MoS_x 的层数在8层以下。

4. 如权利要求1所述的纳米复合材料,其中,40-60%的 MoS_x 为1T型结构。

5. 如权利要求1-4中任一项所述的纳米复合材料的制备方法,其中,该方法包括以下步骤:

(1) 将碳黑分散于水中,得到碳黑分散液;

(2) 将硫源和钼源加入到碳黑分散液中,得到混合溶液;

(3) 将所述混合溶液进行水热反应,其中,反应温度为180-240℃,反应时间为15-30小时;反应结束后,经分离、干燥即可得到所述纳米复合材料。

6. 根据权利要求5所述的纳米复合材料的制备方法,其中,在步骤(1)中,超声分散10-30分钟。

7. 如权利要求5所述的纳米复合材料的制备方法,其中,所述硫源和钼源为同一化合物,且该化合物在混合溶液中的浓度为1-10mg/mL;

或

所述硫源和钼源为不同的化合物,硫源在混合溶液中的浓度为2-40mg/mL,钼源在混合溶液中的浓度为1-10mg/mL。

8. 如权利要求7所述的纳米复合材料的制备方法,其中,所述硫源和钼源为同一化合物,该化合物选自四硫代钼酸铵、四硫代钼酸钠中的至少一种。

9. 如权利要求7所述的纳米复合材料的制备方法,其中,所述硫源和钼源为不同的化合物,所述硫源选自硫脲、硫代硫酸钠中的至少一种;所述钼源选自钼酸铵、五氯化钼、钼酸钠中的至少一种。

10. 如权利要求5所述的纳米复合材料的制备方法,其中,碳黑与水的配比为1-16mg:1mL,所述碳黑选自乙炔黑、卡博特碳黑、科琴黑中的至少一种。

11. 如权利要求5所述的纳米复合材料的制备方法,其中,所述碳黑为卡博特碳黑XC-72、卡博特碳黑XC-72R或卡博特碳黑BP-2000中的至少一种。

12. 如权利要求1-4中任一项所述的 MoS_x /碳黑纳米复合材料在电化学析氢反应中的应用。

13. 一种阴极电极,其中,所述阴极电极包括基底电极和涂覆在所述基底电极表面的、如权利要求1-4中任一项所述的 MoS_x /碳黑纳米复合材料,所述基底电极为惰性电极。

14. 如权利要求13所述的阴极电极,其中,所述基底电极选自金电极、铂电极、玻碳电极、石墨电极、ITO电极或FTO电极。

15. 一种电解水制氢装置,其中,所述装置包括如权利要求13或14所述的阴极电极。

16. 一种氢燃料电池装置,其中,所述氢燃料电池装置包括氢燃料电池本体和权利要求15所述的电解水制氢装置。

17. 一种电动设备,其中,所述电动设备包括权利要求16所述的氢燃料电池装置。

18. 如权利要求17所述的电动设备,其中,所述电动设备为电动汽车、电动三轮车或电动自行车。

一种MoS_x/碳黑纳米复合材料、其制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及复合材料领域,特别涉及一种MoS_x/碳黑纳米复合材料、其制备方法及其应用。

背景技术

[0002] 氢气作为清洁新能源对于环境保护、能源安全都有重大的意义。如何大规模制备氢气是商业规模利用氢能源的基本问题。电化学析氢反应(Hydrogen Evolution Reaction,HER)被视为规模化制备氢气的可行方案,但是该反应在阴极上有较高的阴极过电势,从而导致制备氢气的能耗成本大幅提升。铂系贵金属作为该反应的催化剂,能够很好地降低阴极过电势,但是由于铂系贵金属在地球上的储量有限,无法满足大规模应用的需求。因此,寻找替代的催化材料,降低阴极过电势从而降低生产成本,成为研究者关注的重点内容。

[0003] 二硫化钼是一种具有类似石墨结构的层状结构化合物。块材的二硫化钼用作HER的催化剂时具有较高的过电势,而当其层数减少到寡层乃至单层之后,其物理化学性质会发生明显的变化,研究者通过理论计算说明寡层的二硫化钼材料具有较好的HER催化活性(Berit H.,Poul G.M.,Bonde,K.P. Jørgensen,J. Nielsen,S.Chorkendorff,J.K Nørskov*Journal of the American Chemistry Society*2005,127,5308-5309)。目前已有许多关于二硫化钼复合材料的文献(a,Li Y.,Wang H.,Xie L,Liang Y.,Hong G.,Dai H.,*Journal of the American Chemistry Society*2011,133,7296-7299;b,Bindumadhavan K.,Srivasata S.K.,Mahanty S. *Chemical Communications* 2013,49, (18),1823-1825)和专利(例如,中国发明专利 ZL 201210326035.5)报道。但是目前这些研究中,复合材料的制备方法一般非常复杂,多使用有机溶剂,而且催化性能和铂系贵金属催化剂相比仍有较大差距。

发明内容

[0004] 本发明实施例公开了一种MoS_x/碳黑纳米复合材料(Mo代表钼元素,S代表硫元素)、其制备方法及其应用,用于解决现有的MoS₂复合材料的催化性能和铂系贵金属催化剂(例如,商用的20%Pt/C催化剂)相比仍有较大差距的问题。技术方案如下:

[0005] 本发明第一方面提供了一种MoS_x/碳黑纳米复合材料,其中, $2 \leq x \leq 2.3$,且基于所述纳米复合材料的总质量,所述MoS_x的质量百分数为5-50%。

[0006] 在本发明第一方面的一种优选实施方式中,在该纳米复合材料中,MoS_x以层状结构分散于碳黑中,且层状结构所形成的聚集体中包含的MoS_x的层数在10 层以下,优选8层以下。

[0007] 在本发明第一方面的一种优选实施方式中,其中, $2.01 \leq x \leq 2.20$ 。

[0008] 在本发明第一方面的一种优选实施方式中,MoS_x中同时含有1T型结构和2H 型结构,优选地,40-60%的MoS_x为1T型结构。

[0009] 本发明第二方面提供了前述的纳米复合材料的制备方法,其中,该方法包括以下步骤:

[0010] (1) 将碳黑分散于水中,优选地超声分散10-30分钟,得到碳黑分散液;

[0011] (2) 将硫源和钼源加入到碳黑分散液中,得到混合溶液;

[0012] (3) 将所述混合溶液进行水热反应,其中,反应温度为180-240℃,反应时间为15-30小时;反应结束后,经分离、干燥即可得到所述纳米复合材料。

[0013] 在本发明第二方面的一种优选实施方式中,所述硫源和钼源为同一化合物,且该化合物在混合溶液中的浓度为1-10mg/mL,该化合物优选选自四硫代钼酸铵、四硫代钼酸钠中的至少一种。

[0014] 在本发明第二方面的一种优选实施方式中,所述硫源和钼源为不同的化合物,硫源在混合溶液中的浓度为2-40mg/mL,钼源在混合溶液中的浓度为1-10 mg/mL。

[0015] 在本发明第二方面的一种优选实施方式中,所述硫源选自硫脲、硫代硫酸钠中的至少一种;所述钼源选自钼酸铵、五氯化钼、钼酸钠中的至少一种。

[0016] 在本发明第二方面的一种优选实施方式中,碳黑与水的配比为1-16mg:1 mL,所述碳黑选自乙炔黑、卡博特碳黑、科琴黑中的至少一种,优选为卡博特碳黑XC-72、卡博特碳黑XC-72R或卡博特碳黑BP-2000中的至少一种。

[0017] 本发明第三方面提供了前述的MoS_x/碳黑纳米复合材料在电化学析氢反应中的应用。

[0018] 本发明第四方面提供了一种阴极电极,其中,所述阴极电极包括基底电极和涂覆在所述基底电极表面的、前述的MoS_x/碳黑纳米复合材料,所述基底电极为惰性电极,优选选自金电极、铂电极、玻碳电极、石墨电极、ITO电极或FTO电极。

[0019] 本发明第五方面提供了一种电解水制氢装置,其中,所述装置包括前述的阴极电极。

[0020] 本发明第六方面提供了一种氢燃料电池装置,其中,所述氢燃料电池装置包括氢燃料电池本体和前述的电解水制氢装置。

[0021] 本发明第七方面提供了一种电动设备,其中,所述电动设备包括前述的氢燃料电池装置,所述电动设备优选为电动汽车、电动三轮车或电动自行车。

[0022] 本发明的有益效果在于:

[0023] (1) 本发明选用高导电性的碳黑材料作为复合材料中的碳源,用水热法制备MoS_x/碳黑纳米复合材料,其中,碳黑材料一方面可以增强MoS_x/碳黑纳米复合材料的导电性能;另一方面可以减少MoS_x片层的聚集,从而增加MoS_x催化活性位点数量;另外,碳黑材料和MoS_x材料之间的电子效应可以增加MoS_x的固有催化性能,同时碳黑材料形成三维网络结构有利于电解液和纳米复合材料的充分接触;因此,本发明所制备的MoS_x/碳黑纳米复合材料对电催化析氢反应的催化性能好于其它的含有二硫化钼的催化剂的性能;当采用本发明制备的 MoS_x/碳黑纳米复合材料用作电催化析氢反应催化剂时,当其过电势为300mV 时,其电流密度可以达到300mA/cm²以上,最大可以达到465mA/cm²,而采用商用的20%Pt/C催化剂进行电催化析氢反应时,当其过电势为300mV时,其电流密度只有370mA/cm²;可见,本发明制备的MoS_x/碳黑纳米复合材料与商用的 20%Pt/C催化剂相比,性能相当甚至提高了约20%,并且具有良好的催化稳定性,在进行5000次催化循环之后,其催化性能仍没有明显下

降。

[0024] (2) 相对于传统的气相沉积或者溶剂热法,水热法所采用的制备装置简单,反应条件温和,不使用有机溶剂、环境污染小,操作简单,重复性好,能耗低,适用性强,可进行宏量制备,有良好的工业前景。

附图说明

[0025] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0026] 图1为实施例1制备 MoS_x /碳黑纳米复合材料原理和过程示意图;

[0027] 图2为实施例1制备的 MoS_x /碳黑纳米复合材料的透射电子显微镜(TEM)图;

[0028] 图3为实施例1制备的 MoS_x /碳黑纳米复合材料的X射线衍射(XRD)图;

[0029] 图4A为实施例1制备的 MoS_x /碳黑纳米复合材料的X射线光电子能谱(XPS)全谱图;图4B为 Mo^{4+} 的XPS高分辨图;

[0030] 图5为实施例1制备的 MoS_x /碳黑纳米复合材料和乙炔黑的拉曼(Raman)光谱图,其中,曲线a为实施例1制备的 MoS_x /碳黑纳米复合材料的Raman图,曲线b为乙炔黑的Raman图;

[0031] 图6为实施例1制备的 MoS_x /碳黑纳米复合材料在玻碳电极上不同负载量的线性扫描伏安测试(LSV)图;

[0032] 图7为实施例1制备的 MoS_x /碳黑纳米复合材料经过催化循环之后的线性扫描伏安测试(LSV)图。

具体实施方式

[0033] 本发明首先提供了一种 MoS_x /碳黑纳米复合材料其中, $2 \leq x \leq 2.3$,在该纳米复合材料中,基于所述纳米复合材料的总质量, MoS_x 的质量百分数为5-50%。在本发明的具体实施方式中, MoS_x 以层状结构分散于碳黑中,且层状结构所形成的聚集体中包含的 MoS_x 的层数在10层以下,优选为8层以下。层数越少,说明 MoS_x 相对于碳黑越分散, MoS_x 催化活性位点数量相对会越多。在本发明的具体实施方式中, MoS_x 是钼缺失(也可以称为硫过量)的二硫化钼(MoS_2),即硫与钼的原子比大于2,优选地, $2.01 \leq x \leq 2.20$;其与 MoS_2 具有相同的结构特征,只是由于钼缺失(或硫过量)形成了一些缺陷位点。

[0034] 经过前面对 MoS_x /碳黑纳米复合材料结构的描述可知,在对 MoS_x /碳黑纳米复合材料进行表征时,只要表征出复合材料中具有 MoS_2 的结构特征,就足以证明复合材料中包含有 MoS_x 。

[0035] 发明人意外地发现, MoS_x 由于钼缺失而使其结构中形成的缺陷位点可以作为催化反应的活性中心,从而增加其催化活性。在本发明的具体实施方式中, MoS_x 中同时含有1T型结构和2H型结构,且40-60%的 MoS_x 为1T型结构,60-40%的 MoS_x 为2H型结构;发明人发现,当1T型结构为40-60%时, MoS_x /碳黑纳米复合材料的导电性能较好。

[0036] 本发明还提供了前述的纳米复合材料的制备方法,其中,该方法包括以下步骤:

[0037] (1) 将碳黑分散于水中, 优选地超声分散10-30分钟, 得到碳黑分散液;

[0038] 在本发明的具体实施方式中, 碳黑与水的配比优选为1-16mg:1mL, 所述碳黑选自于乙炔黑、卡博特碳黑、科琴黑中的至少一种, 优选为卡博特碳黑XC-72、卡博特碳黑XC-72R或卡博特碳黑BP-2000中的至少一种, 这些碳黑的导电率越高, 所制备出的MoS_x/碳黑纳米复合材料导电性能越好。具体实施过程中, 超声功率可以为500-1200W。

[0039] (2) 将硫源和钼源加入到碳黑分散液中, 得到混合溶液;

[0040] 在具体实施过程中, 硫源和钼源可以为同一化合物, 也可以为不同的化合物; 当硫源和钼源为同一化合物时, 即该化合物既包含硫元素又包含钼元素, 例如, 该化合物可以为四硫代钼酸铵或四硫代钼酸钠或其组合。具体实施过程中, 这种既包含硫元素又包含钼元素的化合物在混合溶液中的浓度可以为1-10 mg/mL。当硫源和钼源为不同的化合物时, 例如, 硫源包括但不限于硫脲、硫代硫酸钠中的至少一种; 硫源在混合溶液中的浓度可以为2-40mg/mL, 钼源包括但不限于钼酸铵、五氯化钼、钼酸钠中的至少一种, 其在混合溶液中的浓度可以为1-10mg/mL。

[0041] (3) 将所述混合溶液进行水热反应, 其中, 反应温度为180-240℃, 反应时间为15-30小时; 反应结束后, 经分离、干燥即可得到所述纳米复合材料。

[0042] 具体实施过程中, 可以将步骤(2)中获得的混合溶液转入到聚四氟乙烯内衬的不锈钢水热釜中, 于180-240℃的鼓风烘箱中, 反应15-30小时后关闭烘箱, 自然冷却后过滤, 用去离子水洗涤之后干燥即得到MoS_x/碳黑纳米复合材料。分离操作除了可以采用过滤外, 还可以采用离心等分离方式; 干燥的温度可以为30-60℃, 时间可以为12-24小时。

[0043] 本发明还提供了前述的MoS_x/碳黑纳米复合材料在电化学析氢反应中的应用, 具体而言, MoS_x/碳黑纳米复合材料可以作为电化学析氢反应的催化剂。

[0044] 本发明还提供了一种阴极电极, 该阴极电极用于电解水制氢(电解水制氢是电化学析氢反应), 其中, 该阴极电极包括基底电极和涂覆在该基底电极表面的MoS_x/碳黑纳米复合材料, 基底电极为惰性电极, 具体实施过程中, 基底电极可以选自金电极、铂电极、玻碳电极、石墨电极、ITO电极或FTO电极等惰性电极。

[0045] 该阴极电极可以由以下方法制得: 先将MoS_x/碳黑纳米复合材料和成膜剂(例如Nafion膜溶液)溶解于溶剂中, 分散均匀, 得到催化剂溶液; 然后向惰性电极表面涂覆该催化剂溶液并干燥即可。

[0046] 本发明还提供了一种电解水制氢装置, 其中, 该装置包括本发明所提供的阴极电极。需要说明的是, 对于本发明所提供的电解水制氢装置而言, 除阴极电极采用本发明提供的阴极电极, 其它组成电解水制氢装置所需要的各部件, 例如阳极电极、电解槽及电解液等, 均可以采用现有技术中的相关技术方案来实现, 本发明在此不进行限定。

[0047] 本发明还提供了一种氢燃料电池装置, 其中, 该氢燃料电池装置包括氢燃料电池本体和本发明提供的电解水制氢装置; 本发明提供的电解水制氢装置用于向氢燃料电池本体提供氢气。氢燃料电池本体的结构及制备工艺是现有技术, 在具体实施过程中, 可以采用现有技术中的任意的氢燃料电池作为本发明中的氢燃料电池本体, 并将本发明提供的电解水制氢装置与其相连, 用于向其提供氢气。将电解水制氢装置和氢燃料电池本体的连接方式可以采用现有技术中的相关技术方案实现, 本发明在此不进行限定。

[0048] 本发明还提供了一种电动设备, 该电动设备包括本发明提供的氢燃料电池装置。

电动设备除氢燃料电池装置外的其它部分可以采用现有技术中的相关技术方案实现,本发明在此不进行限定。在本发明中,所说的电动设备包括但不限于电动汽车、电动三轮车或电动自行车。

[0049] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0050] 下述实施例中所述实验方法,如无特殊说明,均为常规方法;所述试剂和材料,如无特殊说明,均可从商业途径获得。

[0051] 实施例1:MoS_x/碳黑纳米复合材料的制备和应用

[0052] 制备MoS_x/碳黑纳米复合材料

[0053] 将200mg乙炔黑分散到50ml去离子水中(4mg/mL),室温条件下用超声波处理器超声分散10分钟(超声功率650W),得到乙炔黑分散液;随后,加入200mg四硫代钼酸铵,得到混合溶液;将混合溶液转移至100ml聚四氟乙烯内衬的水热釜中,送入预热好的220℃鼓风烘箱中,反应24小时,反应完毕后,关闭烘箱使其自然冷却。过滤并用去离子水洗涤;将洗涤后的产物在真空烘箱中40℃干燥12小时得到粉末状的MoS_x/碳黑纳米复合材料。该制备过程及原理如图1所示。

[0054] 对所制备的MoS_x/碳黑纳米复合材料进行TEM表征,结果如图2所示;从图2可以看出,经过水热反应后,生成了有序的MoS₂层状结构,层间距为0.65nm,这是典型的MoS₂层间距,证明通过水热反应之后确实生成了MoS₂结构,而且从图2中可以看出MoS₂结构的层数较少,为3-8层,另外,从图2中也可以看出,MoS_x以纳米级尺度分散于碳黑中,形成纳米复合材料。

[0055] 对所制备的MoS_x/碳黑纳米复合材料进行XRD表征,进一步验证了生成的纳米复合材料中MoS₂的结构,结果如图3所示;在图3中,2θ为24度左右的宽化峰为乙炔黑的(002)衍射峰,43度的小峰为乙炔黑的(100)衍射峰,而33度和57度的衍射峰则分别对应于MoS₂的(100)和(110)衍射峰,证实了MoS₂结构的生成,同时MoS₂(002)在14度的衍射峰缺失说明了生成的MoS₂结构层数较少,而且层间有序结构遭到破坏,这种结构有利于提高MoS_x的催化位点数量。

[0056] 对所制备的MoS_x/碳黑纳米复合材料进行XPS表征,用于确定MoS_x的其它组成和结构信息,结果如图4A和图4B所示;根据图4A对XPS全谱分析可知,纳米复合材料中Mo和S的原子比为1:2.10,过量的S原子说明MoS_x与MoS₂相比,存在缺陷位点,这些缺陷位点可以作为催化反应的活性中心,从而增加催化活性。在图4B的Mo⁴⁺的高分辨图中,可以观察到两对双峰。结合能在229.2 eV和232.3eV的双峰为2H型结构的Mo 3d_{5/2}和3d_{3/2}峰,而228.6eV和231.8eV的双峰则为1T型结构的Mo 3d_{5/2}和3d_{3/2}峰。说明生成的MoS_x为1T@2H结构(即1T型结构和2H型结构共存)。通过对对应的峰面积进行积分,确定MoS_x中的1T型结构成分含量约为50%。

[0057] 通过元素分析确定MoS_x/碳黑纳米复合材料中的MoS_x的质量百分数约为25%。

[0058] 对所制备的MoS_x/碳黑纳米复合材料进行Raman光谱分析,结果如图5所示;对比图5中可以看出,283cm⁻¹和381cm⁻¹处的Raman信号为2H型结构的MoS_x的振动峰,而149cm⁻¹和327cm⁻¹处的Raman信号为1T型结构的MoS_x的振动峰。Raman光谱也证实了生成的MoS_x为1T@

2H结构。

[0059] MoS_x/碳黑纳米复合材料催化性能测试

[0060] 采用三电极体系对制备的MoS_x/碳黑纳米复合材料电催化析氢反应性能进行测试。以饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,1cm²的Pt片电极作为对电极,以表面涂覆有MoS₂/碳黑纳米复合材料的玻碳电极作为工作电极,以0.5M的H₂SO₄为电解液,采用上海辰华的CHI 760e型电化学工作站进行测试。

[0061] 采用滴涂法制备工作电极,具体方法如下:称取4mg MoS_x/碳黑纳米复合材料分散于1ml超纯水/乙醇(V_水:V_{乙醇}=4:1)的混合溶剂中,然后加入40μL 5%的Nafion膜溶液,常温条件下用超声波处理器超声分散30分钟以上获得均一的催化剂溶液,向已经打磨光滑的直径为3mm的L型玻碳电极表面滴涂3、5、7、9μL上述催化剂溶液,待表面彻底干燥后形成催化剂负载量为0.165、0.275、0.385、0.495mg/cm²的工作电极,将其用于线性扫描伏安测试(LSV),测试结果如图6和图7所示。

[0062] 测试参数:线性伏安测试(LSV)时扫速为5mV/s,扫描范围为0.2~-0.4V(相对于可逆氢电极(简称RHE))。循环伏安测试时其扫速为50mV/s,扫描范围为0~-0.3V(相对于RHE)。

[0063] 从图6可以看到,当过电势为300mV时,电流密度可以达到451mA/cm²,而本领域技术人员知道,采用商用的20%Pt/C催化剂电催化析氢反应时,当其过电势为300mV时,其电流密度只有370mA/cm²;可见,本实施例提供的MoS_x/碳黑纳米复合材料,其催化性能远好于商用的20%Pt/C催化剂。不仅如此,从图6中还可以看出,催化剂的负载量对催化性能基本没有影响,说明MoS_x/C纳米复合材料作为催化剂具有非常优异的催化性能。

[0064] 图7为MoS_x/碳黑纳米复合材料经过催化循环之后的线性扫描伏安测试(LSV)图,从图7可以看出,MoS₂/碳黑纳米复合材料具有非常好的催化稳定性。当进行5000次催化循环之后,在过电势为320mV的条件下,其电流密度基本没有变化。

[0065] 实施例2:MoS_x/C纳米复合材料的制备

[0066] 将实施例1中的乙炔黑改为卡博特炭黑XC-72,复合材料的其它制备条件同实施例1,在此条件下制备MoS_x/碳黑纳米复合材料,MoS_x的质量百分数约为25%,1T成分含量约为50%,Mo和S的原子比为1:2.11。

[0067] 实施例3:MoS_x/碳黑纳米复合材料的制备

[0068] 将实施例1中的乙炔黑改为卡博特碳黑XC-72R,复合材料的其它制备条件同实施例1,在此条件下制备MoS_x/碳黑纳米复合材料,MoS_x的质量百分数约为25%,1T成分含量约为50%,Mo和S的原子比为1:2.10。

[0069] 实施例4:MoS_x/碳黑纳米复合材料的制备

[0070] 将实施例1中的乙炔黑改为卡博特碳黑BP-2000,复合材料的其它制备条件同实施例1,在此条件下制备MoS_x/碳黑纳米复合材料,MoS_x的质量百分数约为25%,1T成分含量约为50%,Mo和S的原子比为1:2.11。

[0071] 实施例5:MoS_x/碳黑纳米复合材料的制备

[0072] 将实施例1中的乙炔黑改为科琴黑,复合材料的其它制备条件同实施例1,在此条件下制备MoS_x/碳黑纳米复合材料,MoS_x的质量百分数约为25%,1T成分含量约为50%,Mo和S的原子比为1:2.09。

[0073] 实施例6:MoS_x/碳黑纳米复合材料的制备

[0074] 将实施例1中的乙炔黑的质量改为400mg,复合材料的其它制备条件同实施例1,在此条件下制备MoS_x/C纳米复合材料,MoS_x的质量百分数约为13%,1T成分含量约为50%,Mo和S的原子比为1:2.10。

[0075] 实施例7:MoS_x/碳黑纳米复合材料的制备

[0076] 将实施例1中的乙炔黑的质量改为800mg,复合材料的其它制备条件同实施例1,在此条件下制备MoS_x/碳黑纳米复合材料,MoS_x的质量百分数约为6%,1T成分含量约为50%,Mo和S的原子比为1:2.10。

[0077] 实施例8:MoS_x/碳黑纳米复合材料的制备

[0078] 将实施例1中的四硫代钼酸铵的质量改为300mg,复合材料的其它制备条件同实施例1,在此条件下制备MoS_x/碳黑纳米复合材料,MoS_x的质量百分数约为35%,1T成分含量约为50%,Mo和S的原子比为1:2.08。

[0079] 实施例9:MoS_x/碳黑纳米复合材料的制备

[0080] 将实施例1中的四硫代钼酸铵的质量改为400mg,复合材料的其它制备条件同实施例1,在此条件下制备MoS_x/碳黑纳米复合材料,MoS_x的质量百分数约为45%,1T成分含量约为50%,Mo和S的原子比为1:2.08。

[0081] 实施例10:MoS_x/碳黑纳米复合材料的制备

[0082] 将实施例1中的反应时间改为18小时,复合材料的其它制备条件同实施例1,在此条件下制备MoS_x/碳黑纳米复合材料,MoS_x的无序性更加明显,MoS₂的质量百分数约为20%,1T成分含量约为60%,Mo和S的原子比为1:2.16。

[0083] 实施例11:MoS_x/碳黑纳米复合材料的制备

[0084] 将实施例1中的反应时间改为30小时,复合材料的其它制备条件同实施例1,在此条件下制备MoS_x/碳黑纳米复合材料,MoS_x的结构更加有序,MoS₂的质量百分数约为28%,1T成分含量约为40%,Mo和S的原子比为1:2.05。

[0085] 实施例12:MoS_x/碳黑纳米复合材料的制备

[0086] 将实施例1中的反应温度改为180℃,复合材料的其它制备条件同实施例1,在此条件下制备MoS_x/碳黑纳米复合材料,MoS_x的质量百分数约为20%,1T成分含量约为40%,Mo和S的原子比为1:2.19。

[0087] 实施例13:MoS_x/碳黑纳米复合材料的制备

[0088] 将实施例1中的反应温度改为200℃,复合材料的其它制备条件同实施例1,在此条件下制备MoS_x/碳黑纳米复合材料,MoS_x的质量百分数约为22%,1T成分含量约为40%,Mo和S的原子比为1:2.14。

[0089] 实施例14:MoS_x/碳黑纳米复合材料的制备

[0090] 将实施例1中的反应温度改为240℃,复合材料的其它制备条件同实施例1,在此条件下制备MoS_x/碳黑纳米复合材料,MoS_x的质量百分数约为32%,1T成分含量约为40%,Mo和S的原子比为1:2.03。

[0091] 实施例15:MoS_x/碳黑纳米复合材料的制备

[0092] 将实施例1中的200mg四硫代钼酸铵替换为200mg的钼酸铵和150mg的硫脲,复合材料的其它制备条件同实施例1,在此条件下制备MoS_x/碳黑纳米复合材料,MoS_x的质量百分数

约为30%，1T成分含量约为50%，Mo和S的原子比为1:2.06。

[0093] 按照实施例1中记载的方法和测试条件对实施例2-15所制备的MoS_x/碳黑纳米复合材料进行电催化析氢反应的催化性能测试，将结果与实施例1的测试结果一同记载于表1中。

[0094] 表1 实施例1-15制备的MoS_x/碳黑纳米复合材料的催化性能比较

实施例	催化剂负载量 (mg/cm ²)	起始过电势 η (mV)	电流密度 j (mA/cm ²)	对应的过电势 ^a η (mV)	$\eta=300\text{mV}$ 时的 电流密度 j (mA/cm ²)	塔菲斜率 (mV/dec)
实施例 1	0.275	80	10	127	451	46
实施例 2	0.275	84	10	130	440	46
实施例 3	0.275	84	10	132	445	46
实施例 4	0.275	80	10	124	465	46
实施例 5	0.275	87	10	135	420	46
实施例 6	0.275	91	10	136	402	50
实施例 7	0.275	95	10	144	320	54
实施例 8	0.275	90	10	137	407	50
实施例 9	0.275	93	10	139	362	51
实施例 10	0.275	86	10	131	418	50
实施例 11	0.275	97	10	139	382	55
实施例 12	0.275	105	10	156	319	59
实施例 13	0.275	101	10	148	357	56
实施例 14	0.275	102	10	149	352	56
实施例 15	0.275	98	10	145	373	55

[0097] a, 对应的过电势是指前列电流密度为10mA/cm²时的过电势; mV/dec表示当电流密度变化一个数量级时电势的变化的值, dec是decade的缩写。

[0098] 对比例1-11: 根据表2中参考文献的记载, 制备出11种电催化析氢反应的催化剂, 并按照实施例1中记载的方法和测试条件对对比例1-11所制备的11种催化剂进行电催化析氢反应性能进行测试, 并将测试结果记载于表2中。其中, 表2中各参考文献均通过引用其全文并入本文中, 本发明在此不进行赘述。

[0099] 表2 对比例1-11制备的催化剂的催化性能比较

	催化剂	催化剂负载 量 (mg/cm ²)	起始过电 势 η (mV)	电流密度 j (mA/cm ²)	对应的过电势 ^a η (mV)	η =300mV 时的电流 密度 j (mA/cm ²)	塔菲斜率 (mV/dec)	参 考 文 献	
[0100]	对比例 1	多缺陷 MoS ₂	0.285	120	13	200	~80	50	1
	对比例 2	无定形 MoS ₂	/	150	10	~200	<100	~60	2
	对比例 3	1T MoS ₂	/	/	10	195	150	54	3
	对比例 4	寡层 MoS ₂	0.285	90	10	248	20	61	4
	对比例 5	2H-MoS ₂	0.205	112	10	214	55	74	5
	对比例 6	MoS ₂ /rGO	0.285	~100	10	~155	~120	41	6
[0101]	对比例 7	GA-MoS ₂	0.56	~100	10	165	/	41	7
	对比例 8	高曲率 MoS ₂	/	130	10	~230 ^b	<30	50 ^b	8
	对比例 9	MoS ₂ /Au	/	90	10	~225	< 50	69	9
	对比例 10	Au/MoS ₂	0.275	120	10	~260	30	71	10
	对比例 11	MoS ₂ /rGO	0.20	140	10	~180	~130	41	11

a, 对应的过电势是指前列电流密度基本为10mA/cm²时的过电势

[0102] b, 这些数据经过了iR校正

[0103] 表2中各参考文献如下:

[0104] 1, Xie J., Zhang H., Li S., Wang R., Sun X., Zhou M., Zhou J., Lou X., Xie Y. Advanced Materials 2013, 25 (40), 5807-5813。

[0105] 2, Benck J.D., Chen Z., Kuritzky L.Y., Forman A.J., Jaramillo T.F. ACS Catalysis 2012, 2 (9), 1916-1923。

[0106] 3, Lukowski M.A., Daniel A.S., Meng F., Forticaux A., Li L., Jin S., Journal of the American Chemical Society 2013, 135 (28), 10274-10277。

[0107] 4, Benson J., Li M., Wang S., Wang P., Papakonstantinou P. ACS Applied Materials & Interfaces 2015, 7 (25), 14113-14122。

[0108] 5, Guo B., Yu K., Li H., Song H., Zhang Y., Lei X., Fu H., Tan Y., Zhu Z. ACS Applied Materials & Interfaces 2016, 8 (8), 5517-5525。

[0109] 6, Li Y., Wang H., Xie L., Liang Y., Hong G., Dai H. Journal of the American Chemical Society 2011, 133 (19), 7296-7299。

[0110] 7, Zhao Y., Xie X., Zhang J., Liu H., Ahn H., Sun K., Wang G. Chemistry-A European Journal 2015, 21 (45), 15908-15913。

[0111] 8, Kibsgaard J., Chen Z., Reinecke B.N., Jaramillo T.F. Nature Materials

2012,11 (11) ,963-969。

[0112] 9,Wang T.,Liu L.,Zhu Z.,Papakonstantinou P.,Hu J.,Liu H.,Li M.Energy& Environmental Science 2013,6 (2) ,625-633。

[0113] 10,Shi Y.Wang J.,Wang C.,Zhai T.,Bao W.,Xu J.,Xia X.,Chen H.Journal of the American Chemical Society 2015,137 (23) ,7365-7370。

[0114] 11,Zheng X.,Xu J.,Yan K.,Wang H.,Wang Z.,Yang S.Chemistry of Materials 2014,26 (7) ,2344-2353。

[0115] 综合分析表1和表2可知,本发明实施例制备的 MoS_x /碳黑纳米复合材料作为电催化析氢反应的催化剂时,由于碳黑材料作为载体,不仅减少了二硫化钼材料的聚集行为,而且由于其具有高电导率从而增加了材料的导电性,同时由于碳黑材料与二硫化钼之间的化学作用增强了二硫化钼固有催化性能,因此复合材料具有优异的催化性能。我们制备的复合材料具有低的塔菲斜率和起始过电势,并在较低的过电势下就能具有很大的电流密度,例如本发明实施例1-15 所制备的材料作为催化剂时,除实施例12-14的起始过电势略高于100mV外,其它各实施例的起始过电势都在100mV以下,最低可以达到80mV;10mA/cm²时的过电势,除实施例12略高于150mV外,其它实施例均在150mV以下;过电势300mV时的电流密度在300mA/cm²以上,很多都可以达到400mA/cm²以上。而对比例1-11所制备的催化剂,不仅制备方法较为复杂,材料成本较为高昂,同时其催化性能有限,远不能满足实际工业应用所需要达到的性能;对比例1-11所制备的材料作为催化剂时,起始过电势多在100mV以上,即使个别的低于100mV,但其它的性能指标也远不及本发明,例如,对比例9制备的催化剂,起始过电势90mV,但是10mA/cm²时的过电势在225mV,远高于本发明实施例;过电势300mV时的电流密度在50mA/cm²以下,更是远低于本发明实施例。另外,对比例1-11所制备的材料作为催化剂时,其10mA/cm²时的过电势均显著高于本发明实施例,过电势300mV时的电流密度也显著低于本发明实施例。可见,本发明所提供的 MoS_x /碳黑纳米复合材料与对比例1-11所制备的催化剂相比制备方法简单,成本低廉,同时具有更优异的催化性能,可满足工业生产需求。

[0116] 以上对本发明所提供的一种 MoS_x /碳黑纳米复合材料、其制备方法及其应用进行了详细介绍。本文中应用了具体实施例对本发明的原理及实施方式进行了阐述,以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其中心思想。应当指出,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护。

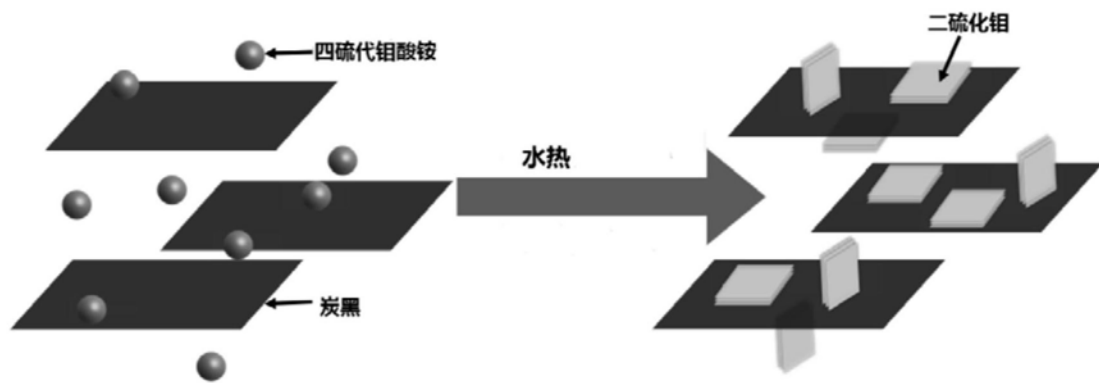


图1

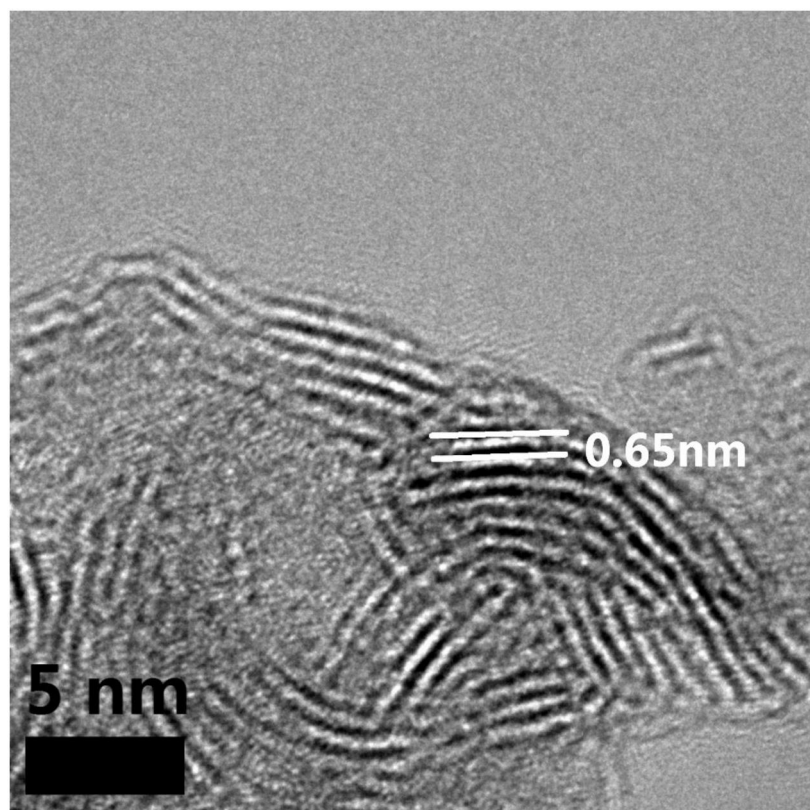


图2

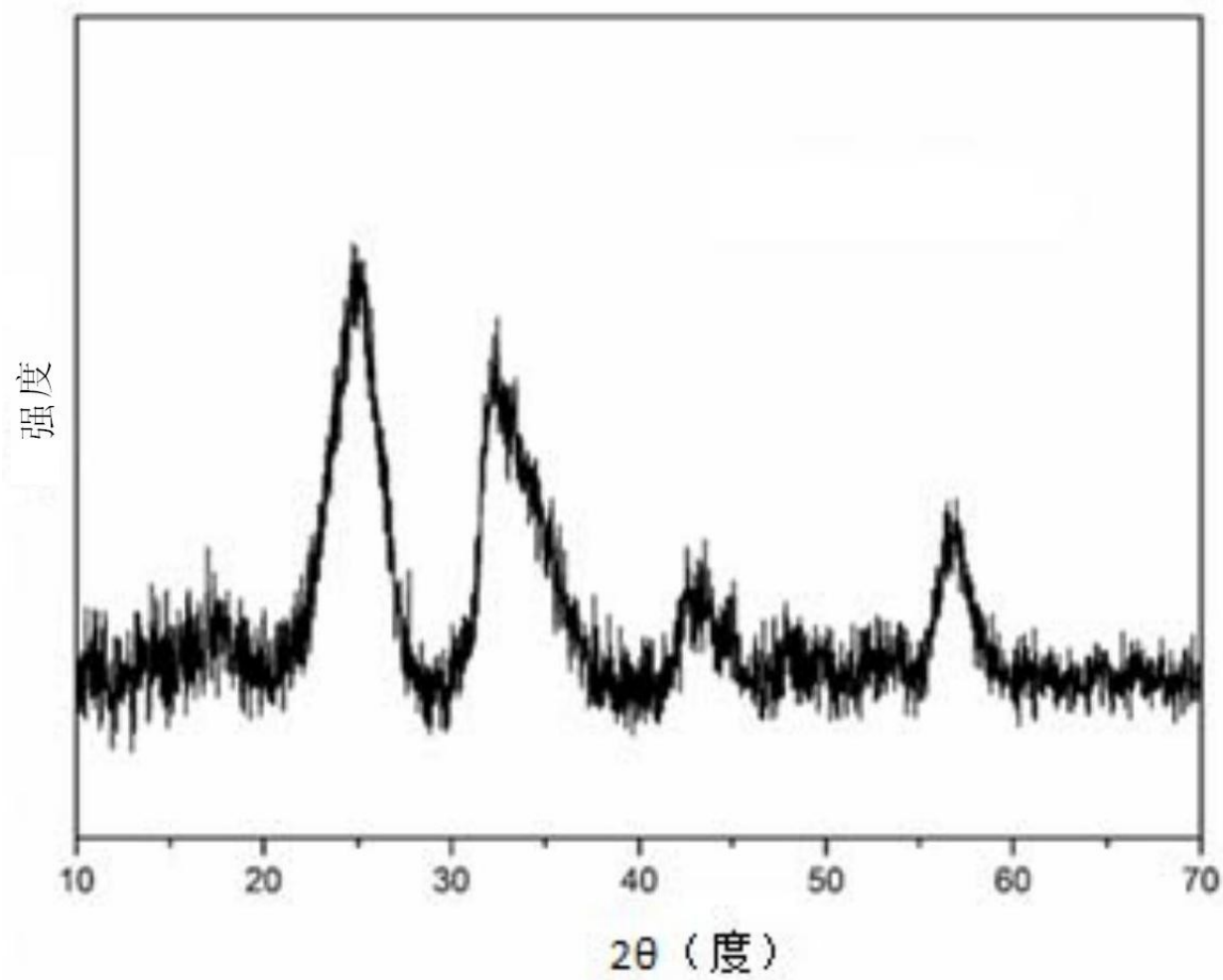


图3

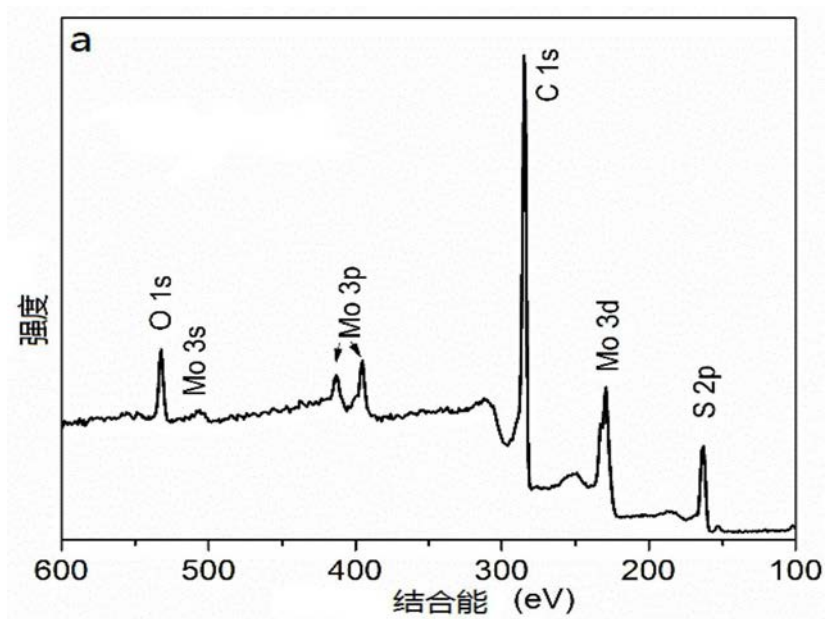


图4A

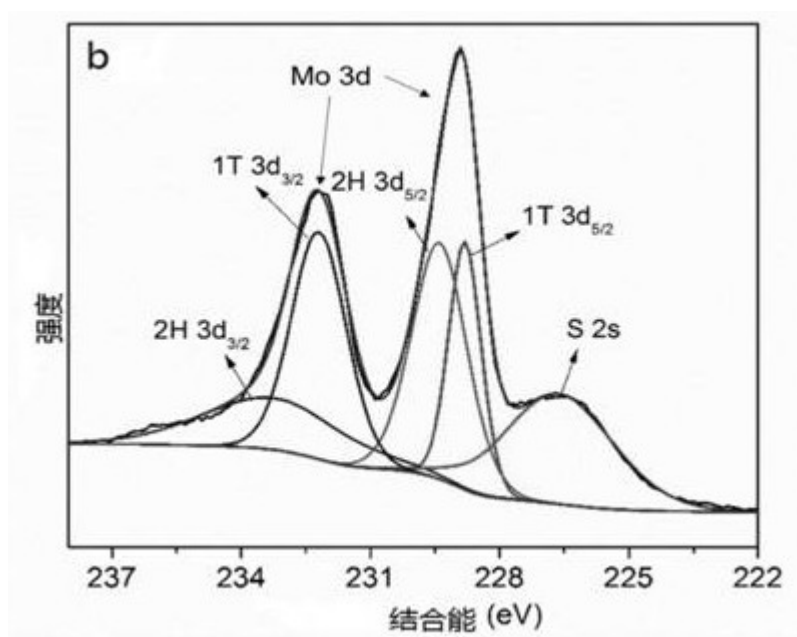


图4B

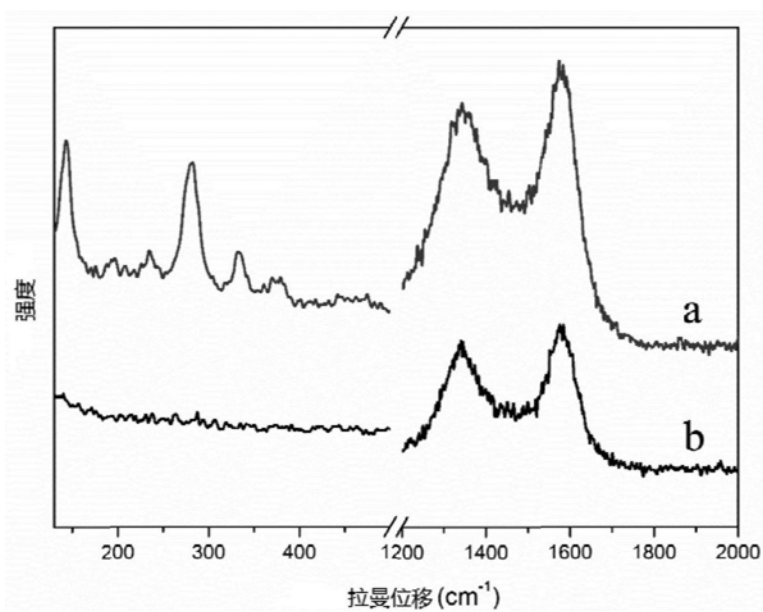


图5

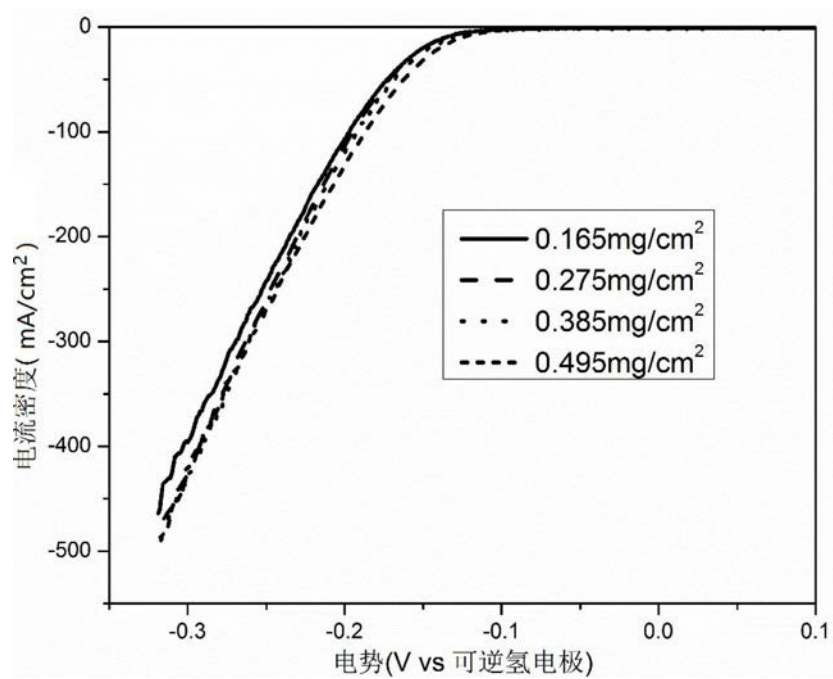


图6

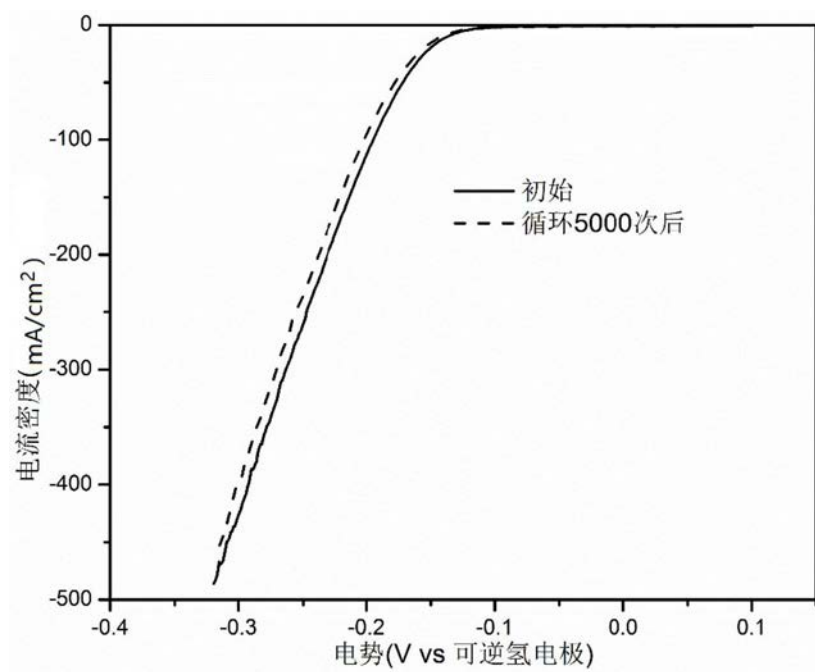


图7